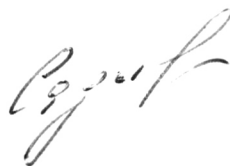


0- 776493

На правах рукописи



САДЫКОВ РАДИК РАВКАТОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТИОФЕНА ИЗ
ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ И C₄-УГЛЕВОДОРОДОВ**

05.17.04 – Технология органических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2009

Работа выполнена в ОАО «Волжский научно-исследовательский
институт углеводородного сырья»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Мазгаров Ахмет Мазгарович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович

кандидат технических наук
Васюков Сергей Иванович

Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва)

Защита состоится « 6 » мая 2009 г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный
технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал
заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 3 » апреля 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000555514

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Современным промышленным методом очистки углеводородного сырья от меркаптанов является их окисление в щелочной среде молекулярным кислородом в присутствии фталоцианиновых катализаторов. Побочным продуктом процесса является смесь диалкилдисульфидов – «дисульфидное масло».

Проблема утилизации побочного продукта установок демеркаптанзации до настоящего времени остается нерешенной. На сегодняшний день «дисульфидное масло» не нашло квалифицированного применения и практически не утилизируется, а его хранение является экологически опасным.

Таким образом, разработка новых технологий, позволяющих утилизировать «дисульфидное масло» путем переработки его в ценные химические продукты, является весьма актуальной задачей.

Одним из возможных направлений решения данной задачи является переработка этого серосодержащего отхода в тиофен.

Всесторонний нарастающий интерес, проявляемый в последнее время к тиофену и его гомологам, обусловлен возможностью синтеза на его основе ряда ценных лечебных препаратов, используемых в медицине и ветеринарии, а также выпуска химикатов для сельского хозяйства (гербициды, пестициды), производства проводящих и светоизлучающих полимеров, присадок к смазочным маслам, антидетонаторов.

Очевидными недостатками применяемых в современной мировой практике способов синтеза тиофена является их низкая экономическая эффективность, что связано, прежде всего, с использованием дорогостоящих синтетических сырьевых компонентов, а также недостаточная селективность процессов, что приводит к высокой себестоимости целевого продукта - тиофена.

К настоящему моменту собственное производство тиофена в России отсутствует, а импортируемые препараты характеризуются высокой стоимостью.

Таким образом, настоящая работа позволяет решить комплекс задач:

- создание новой эффективной технологии синтеза ценного химического продукта - тиофена, обеспечивающей высокую селективность и выход продукта;
- вовлечение в качестве сырья процесса сероорганических отходов газо- и нефтепереработки, хранение и утилизация которых представляет серьезную экологическую проблему.

Цель работы. Целью работы является создание научно-технологических основ ресурсосберегающей технологии каталитического синтеза тиофена с использованием в качестве сырья смеси диалкилдисульфидов («дисульфидного масла») и C_4 -углеводородов.

Научная новизна.

1. Впервые изучены реакции каталитического превращения диалкилдисульфидов совместно с C_4 -углеводородами, установлены закономерности протекания процесса в модельной реакции синтеза тиофена из н-бутана и диметилдисульфида и на образцах «дисульфидного масла» в различных условиях.

2. На основе установленных закономерностей гетерогенно-каталитических реакций взаимодействия диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов разработан способ синтеза тиафена. При оптимальных параметрах разработанный способ позволяет получать тиафен с выходом до 90 % мас.
3. Разработан новый состав полифункционального магний-хром-алюмооксидного катализатора, модифицированного оксидами калия и/или лантана для синтеза тиафена, обладающий высокой каталитической активностью и селективностью в отношении образования целевого продукта, стойкостью к коксованию и структурно-механическими свойствами на уровне промышленных катализаторов.
4. Произведен термодинамический расчет реакций синтеза тиафена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов для установления граничных и оптимальных условий синтеза. Полученные данные могут служить основой для разработки термодинамической модели процесса.

Практическая ценность. Разработанный способ каталитического синтеза тиафена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов был заложен в основу технологического регламента на проектирование опытно-промышленной установки синтеза тиафена из «дисульфидного масла», образующегося при очистке сжиженных газов от меркаптанов на Оренбургском ГПЗ. Производительность опытно-промышленной установки 5 тонн тиафена в год.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований докладывались и обсуждались на: международной конференции EUROPACAT VIII «From theory to Industrial Practice» Turku, Finland, 2007; Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта (КАТЭК-2007)», Санкт-Петербург, 2007; международном симпозиуме «23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-23)» Moscow, 2008.

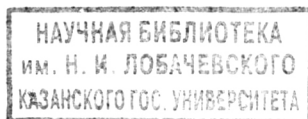
Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 06-08-01450а: «Разработка технологии каталитического синтеза тиафена из «дисульфидного масла» и легких углеводородов», 2006-2007.

Основные положения и выводы диссертации изложены в пяти научных публикациях, в том числе в одном из ведущих рецензируемых журналов, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов по работе, приложения и списка использованной литературы из 121 наименования. Объем работы составляет 142 страницы машинописного текста, в том числе 29 таблиц, 43 рисунка.

Благодарность. В руководстве над диссертационной работой принимал участие кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Копылов Александр Юрьевич.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Вильданову Азату Фаридовичу и доктору химических наук, профессору Исмагилову Зинфериу Ришатовичу за ценные замечания в процессе работы над диссертацией.



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературного и патентного материала, посвященного основным способам синтеза тиюфена. Рассмотрено получение тиюфена взаимодействием ацетилена, алканов C_4-C_8 , алкенов и алкадиенов C_4-C_6 с сероводородом в присутствии в качестве катализаторов оксидов, сульфидов металлов и их смесей. Приведены условия испытания катализаторов в установках проточного типа в неподвижном и кипящем слоях катализатора. Проведено сопоставление активностей известных каталитических систем в процессе синтеза тиюфена из различного вида сырья. Рассмотрено получение тиюфена термическим пиролизом диалкилдисульфидов. Приведены сведения о промышленных методах получения тиюфена. Обсуждены ресурсы и перспективы рынка тиюфена.

Во второй главе приведен аналитический обзор основных промышленных методов удаления меркаптанов и сероводорода из углеводородного сырья. Освещена проблема утилизации сероводорода и «дисульфидного масла» на нефте- и газоперерабатывающих заводах. Показана потребность современных предприятий в новых технологиях утилизации «дисульфидного масла» путем переработки его в ценные химические продукты.

В третьей главе приведены методические основы экспериментальной части работы: описание проточной лабораторной установки каталитического синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов; методика анализов и обработки экспериментальных данных; характеристика исходных веществ, вспомогательных материалов и катализаторов.

В четвертой главе приведены термодинамические расчеты модельных реакций синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов, подготовлены научно-обоснованные рекомендации для выбора оптимальных условий синтеза.

В пятой главе приведены результаты кинетических исследований процесса синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов. Представлены исследованные закономерности проведения процесса при варьировании температуры, соотношения исходных реагентов, объемной скорости подачи сырья, концентрации сырьевых реагентов в газе-носителе. Исходные катализаторы и отработанные образцы исследованы набором физико-химических методов (РФА, дифференцирующее растворение, ТГ, ДТГ, ДТА, ЭПР).

В шестой главе представлено описание принципиальной технологической схемы процесса, экономическое обоснование разработанной технологии синтеза тиюфена из «дисульфидного масла» и C_4 -углеводородов.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве серосодержащего сырья для исследований процесса синтеза тиюфена использовались: диметилдисульфид (ДМДС) с содержанием основного вещества 99,57 % мас.; фракция н.к. - 167 °С «дисульфидного масла» с установки демеркаптаннизации газового конденсата (Оренбургский ГПЗ) с содержанием (% мас.): диметилдисульфид - 3,18, метилэтилдисульфид - 24,76, диэтилдисульфид - 41,60 и

этилизопропилдисульфид - 15,16; «дисульфидное масло» с установки демеркаптанизации пропан-бутановой фракции (Оренбургский ГПЗ) с содержанием (% мас.): диметилдисульфид - 69,69, метилэтилдисульфид - 24,54 и диэтилдисульфид - 3,15.

В качестве компонентов углеводородсодержащего сырья для кинетических исследований процесса синтеза тиюфена использовались: фракция н-бутана с содержанием 88,0 % мас.; бутилен-дивинильная фракция с содержанием (% мас.): C_4H_6 - 39,9, $n-C_4H_8$ - 42, $n-C_4H_{10}$ - 11,5.

Для процесса синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов была разработана каталитическая система, содержащая в качестве активного компонента оксиды хрома и магния и в качестве промотора оксиды калия и/или лантана общей формулы: $tMg_{1-n}Cu_nCr_2O_4 \cdot xMgO \cdot yK_2O \cdot zLa_2O_3/Al_2O_3$, где: значение t находится в пределах 5 - 25 % мас., x , y и z - не выше 3, 2 и 10 % мас., соответственно, а значение n - в пределах от 0 - 1.

Катализатор содержит рентгеноаморфную фазу хромата магния и/или меди, $Mg_{1-n}Cu_nCr_2O_4$, и фазы γ - или $(\gamma+\chi)$ - Al_2O_3 , промотированные оксидами калия, лантана и/или магния. Введение в промотированный оксидом калия и лантана хром-алюмооксидный катализатор дополнительно оксида магния и формирование рентгеноаморфной фазы хромата магния и/или меди, содержащей катионы Cr^{3+} , обеспечивает снижение крекирующей способности катализатора и снижает коксообразование.

Для изучения и отработки процессов каталитического синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов была разработана и сконструирована проточная лабораторная установка.

Реакционную смесь анализировали хроматографически в режиме «on-line» с помощью хроматографа ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности, колонка 3000×3 мм, заполненная 10 % 1,2,3-трис- β -цианэтоксипропан на диатомитовом кирпиче, аналоговый цифровой преобразователь АЦП-E24 (L-Card), программа обработки NetChrom 2.1. Выход тиюфена определяли из расчета на пропущенный C_4 -углеводород.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ТИОФЕНА ИЗ ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ И C_4 -УГЛЕВОДОРОДОВ

Расчет равновесного состава газовой смеси при взаимодействии C_4 -углеводородной смеси с диалкилдисульфидами проведен с помощью программы «Ивантермо», позволяющей проводить расчет равновесных параметров газовых смесей на основе термодинамических данных. Для расчета равновесного состава газовой смеси были выбраны следующие ключевые компоненты: диметилдисульфид, диэтилдисульфид, H_2S , S_2 , тиюфен, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , н-бутан, этилен, пропилен, циклопропан, циклобутан, циклобутен, 1-бутилен, изобутилен, 1,3-бутадиен, водород. Выбор базисных компонентов был сделан на основании предположения о возможном составе продуктов взаимодействия C_4 -углеводородов с диалкилдисульфидами.

Расчет равновесного состава реакционной смеси проводили в диапазоне температур 300 - 1000 К, давлении 0,1 МПа и варьировании состава реагентов.

Установлено, что при взаимодействии ДМДС с н-бутаном в эквимольном отношении в интервале температур 300 - 600 К наблюдается преимущественное образование метана, сероводорода и тиофена в количествах 0,56, 0,25 и 0,19 (мольные доли), соответственно (рис.1). Повышение температуры до 1000 К приводит к появлению водорода в смеси и к уменьшению концентраций метана и сероводорода, в то

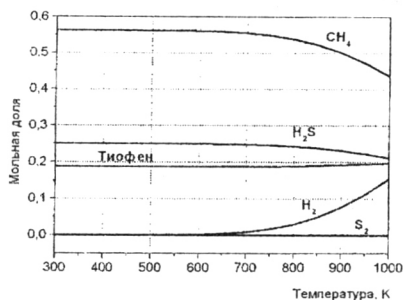


Рис. 1. Зависимость равновесного состава реакционной смеси от температуры при эквимольном взаимодействии диметилдисульфида и н-бутана

отношения $C_4H_{10}/C_2H_6S_2$ от 0,5 до 3 приводит к увеличению равновесных концентраций CH_4 и тиофена и резко уменьшению концентрации H_2S . Максимальная равновесная концентрация тиофена наблюдается при отношении $C_4H_{10}/C_2H_6S_2$ равном 2 и составляет около 0,4 мольных долей тиофена, и практически не зависит от температуры.

Таким образом, получены научно-обоснованные рекомендации для выбора оптимальных условий синтеза тиофена, которыми являются температура 600 - 870 К и соотношение исходных реагентов н-бутан (БДФ)/ДМДС («дисульфидное масло») в интервале 1 - 2 (об.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТИОФЕНА ИЗ ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ И C_4 -УГЛЕВОДОРОДОВ

С целью повышения активности и стабильности катализатор подвергался сульфидированию, в качестве сульфидирующего агента использовали диметилдисульфид. Сульфидирование проводили при температуре 450°C по следующим вариантам:

- сульфидирование диметилдисульфидом в среде гелия;
- сульфидирование диметилдисульфидом в среде водорода.

На рис. 2 представлены данные по активности катализаторов в оксидной форме и сульфидированных катализаторов по вышеописанным методикам. Наиболее активным и селективным является катализатор, сульфидированный диметилдисульфидом в токе водорода, выход тиофена в этом случае достигает 90 % мас. в расчете на пропущенный н-бутан.

Сопоставление данных физико-химических исследований (РФА, ДТА, ЭПР) и результатов кинетических экспериментов позволило предположить, что активность разработанного магний-хром-алюмооксидного катализатора, зависит не только от наличия серы в катализаторе, но и от ее реакционной способности. Наиболее активны катализаторы, в которых сера слабо связана с поверхностью катализатора.

Принимая во внимание, что одним из функциональных свойств катализатора является дегидрирование и крекинг, вероятно, при сульфидировании чистым диметилдисульфидом из-за недостатка водорода происходит частичное закоксовывание активных центров катализатора, за счет полного дегидрирования углеводородных фрагментов, образующихся в ходе термического разложения ДМДС.

Тот же самый эффект, но в меньшей степени, характерен для катализатора в оксидной форме. Вероятно, оксидная форма, обладая высоким крекирующим свойством, в первоначальный момент разрушает исходные соединения, выделяющийся при этом сероводород превращает оксиды в сульфиды металлов, которые активны в реакции гетероциклизации, однако из-за параллельной реакции дегидрирования часть активных центров оказывается закоксованной.

Предварительное сульфидирование катализатора диметилдисульфидом в токе водорода при 450 °С существенно улучшает показатели эксплуатации катализатора: конверсию, селективность и стабильность работы. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились с катализатором, сульфидированным диметилдисульфидом в присутствии водорода.

На примере катализатора оптимального состава были проведены кинетические исследования процесса синтеза тиафена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов при варьировании сырьевых реагентов (ДМДС и ДСМ, н-бутан и бутилен-дивинильная фракция), температуры реакции (300 - 650 °С), объемного отношения н-бутан (БДФ) / ДМДС («дисульфидное масло») в пределах 1- 2, времени контакта (2 - 5 сек) и концентрации реагентов (10 - 30 % об.) в газе-носителе.

Влияние температуры на выход тиафена

Как показали проведенные эксперименты (рис.3, А) при варьировании температуры в интервале 300 - 650 °С, образование тиафена наблюдается при температурах свыше 450 °С. В заметных количествах (свыше 50 % мас.) тиафен образуется, начиная с 550 °С, достигая максимального выхода 90 % мас. при температуре 580°С.

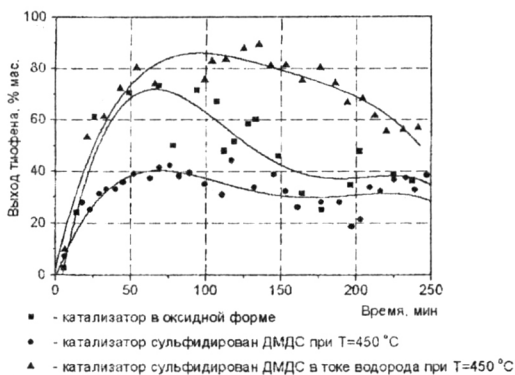


Рис.2. Зависимость активности магний-хром-алюмооксидного катализатора в процессе синтеза тиафена из ДМДС и н-бутана от методик сульфидирования. Условия синтеза: температура 580 °С, соотношение ДМДС : н-бутан = 1 : 1 (об.), время контакта 2 сек

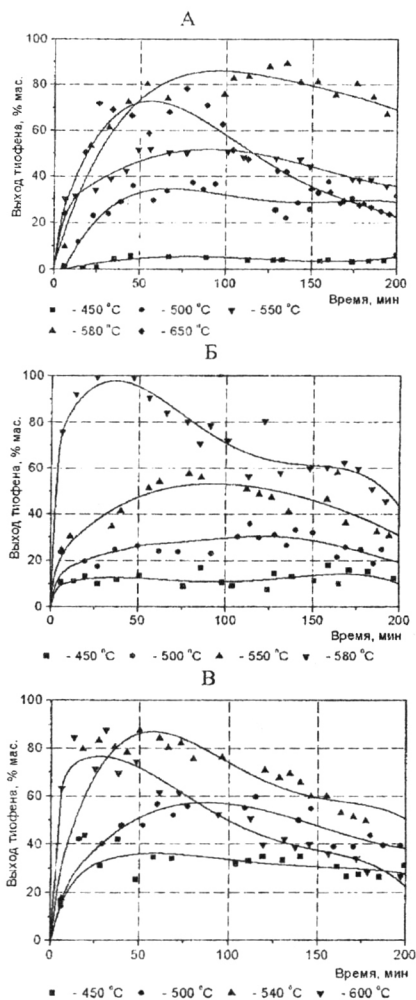


Рис.3. Влияние температуры на выход тиюфена из н-бутана и ДМДС (А), из н-бутана и ДСМ (Б), из БДФ и ДСМ (В) при соотношении ДМДС (ДСМ) :С₄-углеводород = 1:1 (об.), концентрации реагентов 10 % об. в гелии и времени контакта 2 сек

Повышение температуры свыше 600 °С не дает положительного эффекта, напротив, катализатор быстро дезактивируется и уже в течение двух часов активность падает с 70 до 40 % мас. Быстрая дезактивация катализатора при температурах свыше 600 °С связана с зауглероживанием катализатора вследствие ускорения реакции дегидрирования.

При переходе к «дисульфидному маслу» как и в случае синтеза тиюфена из н-бутана и диметилдисульфида, образование тиюфена наблюдается при температурах свыше 450 °С, однако в данном случае высокий выход тиюфена держится только в первые два часа, в течение последующих двух часов активность падает до 40 % мас. (рис. 3, Б). Высокую активность в первоначальный момент можно объяснить, исходя из предположения, что при увеличении в сырьевой смеси диалкилдисульфидов с большей молекулярной массой (диэтилдисульфид, метилэтилдисульфид и т.д.) облегчается их разложение в соответствующие меркаптаны, с превращением последних в тиюфен, однако при этом увеличивается «углеродная нагрузка» на активные центры катализатора, что в конечном итоге приводит к их блокированию.

По приведенным результатам зависимости каталитической активности от температуры видно (рис. 3, В), что при переходе на бутилен-дивинильную фракцию, высоких показателей выхода тиюфена (60 - 80 % мас.) удается добиться при снижении температуры до 540 °С. Данный факт, вероятно, связан с увеличением неопределенности углеводородной составляющей процесса синтеза тиюфена, что вполне согласуется с многостадийным механизмом синтеза тиюфена, одной из стадий которого является образование неопределенных С₄-углеводородных фрагментов.

Влияния соотношения исходных реагентов на выход тиофена

Как видно из приведенных данных (рис.4, А, Б), независимо от сырьевых компонентов увеличение объемного соотношения C_4 -углеводород : диалкилдисульфид от 1 до 2, приводит к уменьшению выхода тиофена в расчете на пропущенный C_4 -углеводород практически в 2 раза.

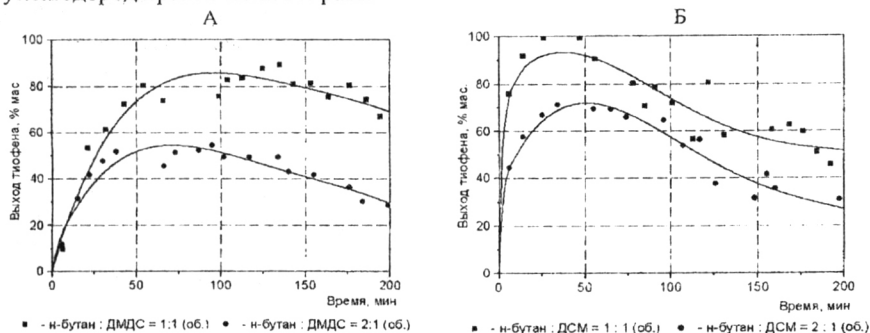


Рис.4. Зависимость выхода тиофена от соотношения н-бутана к ДМДС (А), н-бутана к ДСМ (Б), при температуре 580 °С, концентрации реагентов 10 % об. в гелии и времени контакта 2 сек

Влияние концентрации реагентов на выход тиофена

При увеличении концентрации исходных реагентов в газе-носителе (гелий) от 10 до 30 % об. наблюдается значительное снижение выхода тиофена, с 90 до 50 % мас. (рис. 5, А, Б). Учитывая высокую дегидрирующую способность разработанного полифункционального катализатора, снижение выхода тиофена при увеличении концентрации реагентов может быть обусловлено быстрой дезактивацией катализатора вследствие закоксуывания его поверхности конденсированными дегидрированными углеводородными фрагментами.

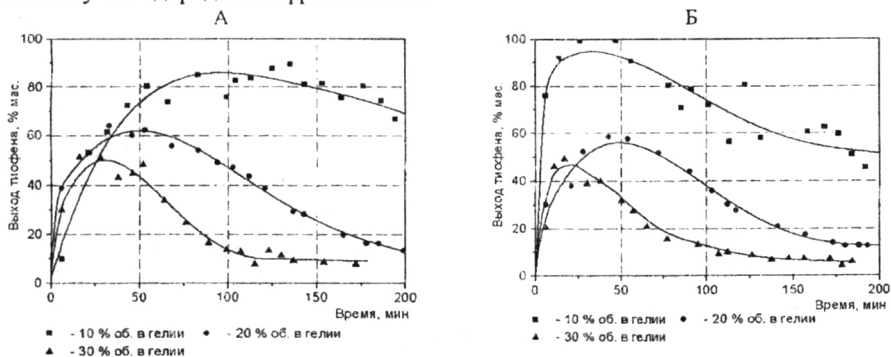


Рис.5. Зависимость выхода тиофена от концентрации реагентов в гелии: н-бутана и ДМДС (А), н-бутана и ДСМ (Б) при температуре 580 °С, соотношении ДМДС (ДСМ) : н-бутан = 1:1 (об.) и времени контакта 2 сек

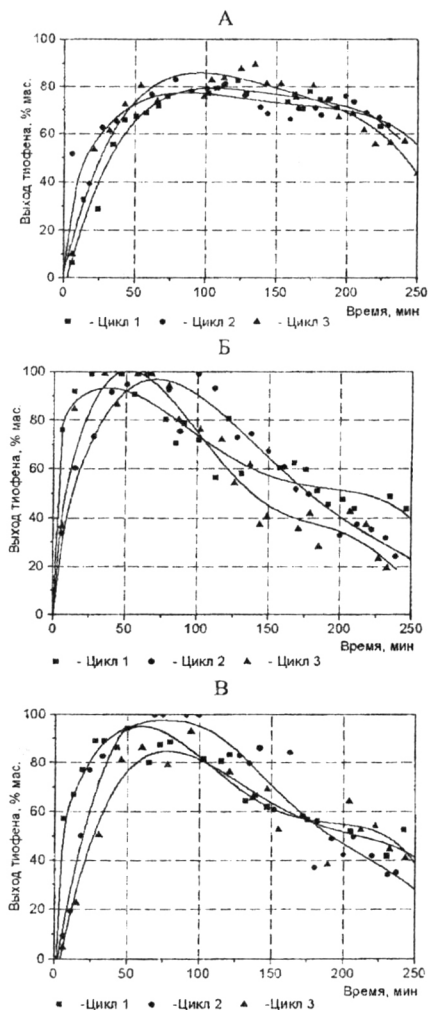


Рис.6. Выход тиафена в процессе синтеза: из н-бутана и ДМДС (А), н-бутана и Фр. н.к. - 167 °С ДСМ с установки очистки газоконденсата (Б), н-бутана и ДСМ с установки очистки пропан-бутановой фракции (В) при температуре 580 °С, концентрации реагентов 10 % об. в гелии, соотношении ДМДС (ДСМ) : н-бутан = 1:1 (об.) и времени контакта 2 сек

Влияние регенерации катализатора на выход тиафена

На основе полученных результатов были проведены трехцикловые эксперименты синтеза тиафена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов в режиме синтез - регенерация.

Как видно из приведенных результатов исследования синтеза тиафена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов, магни-хром-алюмооксидный катализатор в случае модельной реакции (рис.6,А) на протяжении четырех часов позволяет поддерживать выход тиафена на уровне 60 - 90 % мас., после чего выход тиафена постепенно снижается (до 30 - 40 % мас.); при переходе к «дисульфидному маслу» (рис. 6, Б, В) высокий выход тиафена (60 - 90 % мас.) держится на протяжении двух часов, в последующие два часа выход тиафена снижается до 30 - 40 % мас.

Как видно из полученных результатов, выход тиафена из фракции н.к.-167 °С ДСМ и более легкого по молекулярному составу «дисульфидного масла» с установки очистки пропан-бутановой фракции практически совпадают.

Для восстановления каталитической активности катализатор подвергался окислительной регенерации кислородом воздуха при температуре 580 °С. Из анализа результатов, полученных во втором и третьем цикле, видно, что после регенерации катализатор полностью восстанавливает свои каталитические свойства.

Высокая активность катализатора сохраняется при использовании «дисульфидного масла» различного состава. При выбранных оптимальных параметрах предложенная каталитическая система демонстрирует высокую эффективность и позволяет получать тиафен с выходом до 90 % мас. в расчете на пропущенный C_4 -углеводород.

Установлено, что применение в качестве углеводородного сырья непредельных C_4 -углеводородов с одной стороны позволяет проводить процесс синтеза тиофена при более низких температурах, но в то же время приводит к быстрой дезактивации катализатора вследствие ускорения процесса закоксовывания его поверхности

ОСНОВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ТИОФЕНА

При изучении закономерностей протекания реакции синтеза тиофена из н-бутана и диметилдисульфида на разработанном магний-хром-алюмооксидном катализаторе было установлено, что в начальный момент времени реакция по диметилдисульфиду имеет первый порядок.

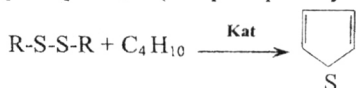
На основании анализа результатов проведенных экспериментов получено кинетическое уравнение:

$$W_{\text{ДМДС}} = \frac{-dC_{\text{ДМДС}}}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot C_{\text{ДМДС}}$$

Параметры кинетического уравнения:
 $k_0 = 0,084 \text{ мин}^{-1}$, $E_A = 2295 \text{ Дж/моль}$.

Анализ состава и концентрации компонентов равновесной смеси (рис.7) показал, что в ходе синтеза тиофена из н-бутана и диметилдисульфида происходит преимущественное образование метана, тиофена, сероводорода. Полученные экспериментальные данные согласуются с расчетами, проведенными с помощью программы «Ивтантермо».

Полученные результаты подтверждают стадийный механизм образования тиофена, предложенный А.В. Машкиной для сероорганических соединений, по суммарной реакции (на примере н-бутана и диалкилдисульфидов):



На первой стадии при взаимодействии с поверхностью сульфидированного катализатора происходит диссоциативная адсорбция диалкилдисульфидов с разрывом связей S-S и C-S и образованием адсорбированных углеводородных фрагментов, которые в условиях катализа претерпевают дальнейшие превращения на поверхности катализатора (димеризация, дегидрирование и т.п.).

Наряду с диссоциативной адсорбцией диалкилдисульфидов на поверхности катализатора происходит дегидрирование C_4 – углеводородов с образованием активного C_4 – углеводородного фрагмента.

Тиофеновое кольцо образуется при конденсации дегидрированных углеводо-

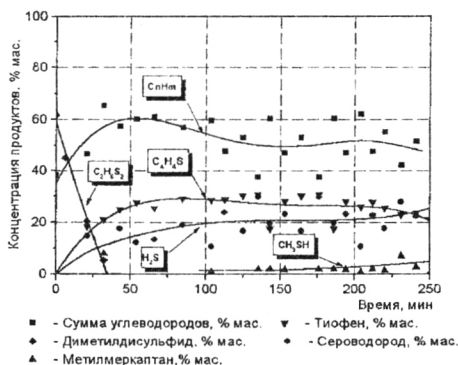


Рис.7. Концентрация продуктов в процессе синтеза из н-бутана и ДМДС при температуре 580 °С, соотношении ДМДС : н-бутан = 1:1 (об.) и времени контакта 2 сек

родных группировок с поверхностной серой катализатора.

При десорбции образовавшегося тиофена с поверхности катализатора удаляется часть серы, что ведет к его дезактивации. Второй стадией является реосернение катализатора за счет серы реакционной среды.

Также из представленных результатов видно, что снижение активности катализатора связано с дезактивацией активных центров катализатора, отвечающих за циклизацию тиофенового кольца. На это отчетливо указывает увеличение концентрации метилмеркаптана и сероводорода в равновесной смеси.

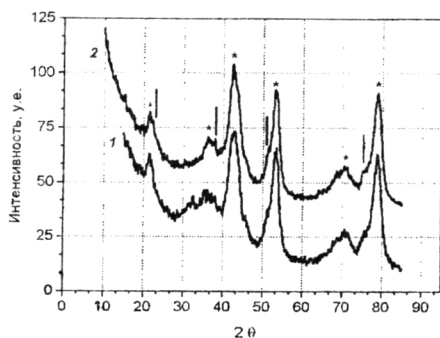


Рис.8. Дифрактограммы катализатора в исходном - 1, после регенерации - 2: * - рефлексы γ - Al_2O_3 , | - MgCr_2O_4

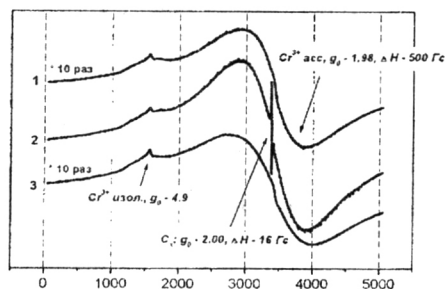


Рис.9. ЭПР спектры катализатора в исходном (оксидном) состоянии (спектр 1), после сульфидирования ДМДС при 450°C (спектр 2) и после регенерации воздухом при 580°C (спектр 3). Спектры записаны при 77 К. Интенсивность спектров 1 и 3 увеличена в 10 раз

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Были изучены физико-химические свойства, фазовый состав и электронное состояние активного компонента в исходном катализаторе, после предварительной стадии сульфидирования, после реакции синтеза тиофена и после регенерации.

С помощью методов рентгенофазового анализа (рис.8, спектр 1) и дифференцирующего растворения показано, что исходный катализатор содержит высокодисперсные фазы оксида хрома (III) и твердых растворов катионов Cr^{3+} и Mg^{2+} в структуре гамма-оксида алюминия ($\text{Cr}/\text{Al}=0,03$, $a = 7,920 \text{ \AA}$ и $\text{Mg}/\text{Al}=0,02$, $a = 7,975 \text{ \AA}$, соответственно), при этом содержание твердого раствора катионов Cr^{3+} в структуре гамма-оксида алюминия составляет не менее 80 %.

По данным ЭПР (рис.9, спектр 1), катализатор содержит изолированные ионы Cr^{3+} ($g = 4,97$) с искаженной октаэдрической координацией кислородсодержащих лигандов, которые соответствуют стабилизации катионов Cr^{3+} в структуре оксида алюминия в виде твердого раствора. Помимо этого, в образце присутствуют ассоциаты ионов Cr^{3+} , характеризующиеся изотропным сигналом ЭПР с $g = 1,97$ - $1,98$ и шириной линии 500 Гс, которые соответствуют высокодисперсной фазе оксида хрома (III).

Высокая реакционная способность сульфидированного катализатора, вероятно, связано с формированием на поверхности катализатора CH_3S -группировок, необходимых для замыкания углеводородных фрагментов в тиофеновый цикл. На формирование S-содержащих фрагментов на поверхности сульфидированного катализатора в присутствии диметилдисульфида указывают данные дифференциально-термического анализа.

Согласно данным ЭПР, электронное состояние хрома при сульфидировании и в условиях реакции синтеза тиофена не изменяется.

Регенерация катализатора проводилась путем выжигания кокса кислородом воздуха при температуре 580°C . Показано (рис.8, спектр 2), что используемые условия регенерации не приводят к изменению фазового состава катализатора и электронного состояния хрома (рис.9, спектр 3), при этом обеспечивается удаление с поверхности катализатора кокса.

Удельная поверхность (не менее $100\text{ м}^2/\text{г}$), пористая структура (объем пор не менее $0,3\text{ см}^3/\text{г}$, диаметр пор - $12\text{--}15\text{ нм}$) и механическая прочность (не менее 100 кг/см^2) разработанного полифункционального магний-хром-алюмооксидного катализатора, модифицированного оксидами калия и/или лантана удовлетворяют эксплуатационным требованиям процесса синтеза тиофена, в том числе для реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ТИОФЕНА

Для реализации процесса в опытно-промышленном масштабе предлагается технологическая схема, представленная на рис. 10. Производительность опытно-промышленной установки синтеза тиофена 5 тонн в год.

Для повышения стабильности и активности магний-хром-алюмооксидный катализатор подвергается процессу предварительного сульфидирования при температуре $430\text{--}460^\circ\text{C}$, давлении до 2 атм за счет термического разложения ДМДС/ДСМ в среде водорода в реакторе Р-1 (Р-2).

В реакторе Р-1 (Р-2) в псевдоожиженном слое катализатора при температуре $560\text{--}580^\circ\text{C}$, давлении до 2 атм, времени контакта от 2 до 5 сек, объемном соотношении $\text{ДСМ}_{\text{пар}} : \text{бутан} = 1 : 1$ (об.) и концентрации сырьевых реагентов $\text{ДСМ}_{\text{пар}}$ и бутан в газе-носителе равном 10 % об. осуществляется каталитическая реакция синтеза тиофена.

Полученный катализат из сепаратора С-2 поступает в накопительную емкость Е-3. Для выделения целевого продукта - тиофена чистотой не менее 95 - 98 % мас. катализат подвергается ректификации в колонне К-1.

Для удаления сероводорода и метилмеркаптана газообразные продукты синтеза подвергаются абсорбционной щелочно-каталитической очистке в абсорбере А-1, аналогично стадии сульфидирования.

Регенерация катализатора осуществляется путем термоокислительной обработки азото-воздушной смесью при изменяющейся во времени температуре и концентрации кислорода.

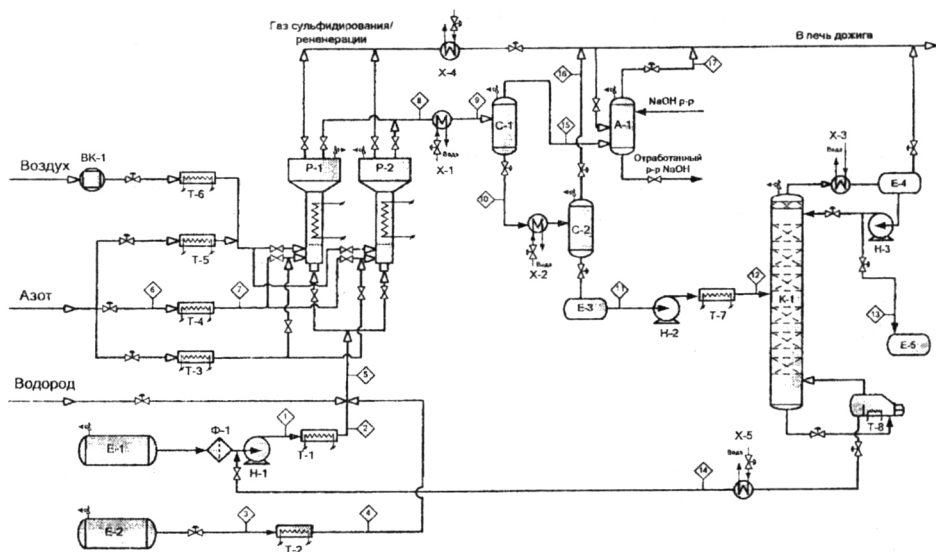


Рис. 10. Принципиальная технологическая схема каталитического синтеза тиюфена из «дисульфидного масла» и н-бутана

ВЫВОДЫ

1. Проведены термодинамические расчеты равновесного состава газовой смеси при взаимодействии диалкилдисульфидов с C_4 -углеводородами. Представлены научно-обоснованные рекомендации для выбора оптимальных условий синтеза тиюфена.
2. Разработан способ каталитического синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов. Разработанный способ позволяет утилизировать органические дисульфиды, образующиеся в виде многотоннажных отходов при демеркаптангизации углеводородного сырья, и получать из них ценный органический продукт - тиюфен.
3. Разработан новый состав полифункционального магний-хром-алюмооксидного катализатора, модифицированного оксидами калия и/или лантана для процесса синтеза тиюфена из диалкилдисульфидов и C_4 -углеводородов. Показано, что разработанная каталитическая система обладает высокой каталитической активностью и селективностью в отношении образования целевого продукта - тиюфена, высокой стойкостью в отношении коксования, удельной поверхностью, развитой пористой структурой и механической прочностью на уровне промышленных катализаторов.
4. Оптимизированы условия предварительной подготовки катализатора синтеза тиюфена. Установлено, что сульфидирование катализатора диметилдисульфидом в токе водорода при $450^\circ C$ существенно улучшает его каталитические свойства.

5. Проведены кинетические исследования синтеза тιοфена из диалкилдисульфидов и C₄-углеводородов при варьировании сырьевых реагентов, концентрации, мольного соотношения реагентов, температуры и времени контакта. При оптимальных условиях: температуре 580 °С, концентрации сырьевых реагентов 10 % об., соотношении ДМДС(ДСМ) : н-бутан (БДФ) = 1:1 (об.) и времени контакта 2 сек, разработанный способ позволяет получать тιοфен с выходом до 90 мас.%.
6. Исходные катализаторы и отработанные образцы были исследованы набором физико-химических методов (РФА, дифференцирующее растворение, ТГ, ДТГ, ДТА, ЭПР), что позволило выделить состояние активного компонента и возможные причины дезактивации катализатора. Полученные данные были использованы для оптимизации состава катализатора и условий его сульфидирования и регенерации.
7. Разработана принципиальная технологическая схема установки синтеза тιοфена, проведен расчет основного оборудования; выполнена оценка основных технико-экономических показателей разработанного процесса.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, для размещения материалов кандидатских диссертаций:

1. Копылов, А.Ю. Каталитический синтез тιοфена из диалкилдисульфидов и н-бутана / А.Ю. Копылов, Р.Р. Садыков, К.Г. Садилов и др.// Нефтехимия. - 2008. - Т. 48. - №2. - С.112-117.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

2. Патент RU 2 325 228 С1. МПК В01J 37/02, В01J 35/08, В01J 27/047, В01J 27/055, В01J 27/138, В01J 27/125, C07D 333/10. Катализатор и способ получения тιοфена / С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов, С.Р. Хайрулин, А.М. Мазгаров, А.Ю. Копылов, А.Ф. Вильданов, Р.Р. Садыков; заявитель и патентообладатель ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. -№ 2007109180/04; заявл. 12.03.2007; опубл. 27.05.2008, Бюл. №15.
3. Ismagilov, Z.R. Chromia-alumina catalyst for the catalytic synthesis of thiophene / Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, S.R. Khairulin, A.M. Mazgarov, R.R. Sadykov, A.Yu. Kopylov // Материалы Международной конференции EVROPACAT-8 «From theory to Industrial Practice». - Turku, Finland, 2007. - PP. 39-40.
4. Садыков, Р.Р. Новая технология экологически безопасной переработки побочных продуктов сероочистки нефти и нефтепродуктов / Р.Р. Садыков, А.Ю. Копылов, А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов и др. // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта (КАТЭК-2007)». - Санкт-Петербург, 2007. - С.267-268.
5. Mazgarov, A.M. Dialkyl disulfides and syntheses on their basis / A.M. Mazgarov, Z.R. Ismagilov, A.F. Vildanov, A.Yu. Kopylov, R.R. Sadykov, A.A. Zakirova // Материалы Международной конференции «23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCs-23)». - Moscow, 2008. -PP.52-53.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 31.03.2009г. Усл. п.л 1,0
Заказ № К-6673. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*

10 =